

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Claude MORIN, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/FR00/00675

INTERNATIONAL FILING DATE: 17 March 2000

FOR: ELECTROCHEMICAL DEVICE OF ELECTRICALLY CONTROLLABLE SYSTEM  
TYPE HAVING VARIABLE OPTICAL AND/OR ENERGY PROPERTIES**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:


In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO.</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
FRANCE	99/03420	19 March 1999

A certified copy of the corresponding Convention application(s) was submitted to the International Bureau in PCT Application No. **PCT/FR00/00675**. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

**22850**

  
Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

09/700684  
PCT/FR00/00675

REC'D 14 APR 2000

WIPO

PCT

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 06 AVR. 2000

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

### DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA RÉGLE  
17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cédex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : (1) 42.94.52.52 Télécopie : (1) 42.93.59.30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **19.03.99**  
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **99 03420 -**  
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **PS**  
DATE DE DÉPÔT **19 MARS 1999**

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Véronique RENOUS CHAN  
SAINT-GOBAIN RECHERCHE  
39, Quai Lucien Lefranc  
93300 AUBERVILLIERS

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande  
de brevet européen

☒ demande initiale

☒ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

n° du pouvoir permanent

références du correspondant

téléphone

422-5/S-006

VR2 1999018 FR

0148395954

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

**DISPOSITIF ELECTROCHIMIQUE DU TYPE DISPOSITIF  
ELECTROCOMMANDABLE A PROPRIETES OPTIQUES  
ET/OU ENERGETIQUES VARIABLES**

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

**SAINT-GOBAIN VITRAGE**

Forme juridique

**Société Anonyme**

Nationalité (s)

**FRANCAISE**

Adresse (s) complète (s)

**18, avenue d'Alsace  
92400 COURBEVOIE**

Pays

**FRANCE**

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande

n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

**SAINT-GOBAIN RECHERCHE**  
(nom et qualité du signataire)  
S.A. au Capital de 57.362.500 F  
39, Quai Lucien Lefranc - B.P. 135  
93303 AUBERVILLIERS CEDEX  
T : 01 48 39 58 00  
Véronique RENOUS CHAN

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRES ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

*[Signature]*

# DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDECATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
p 1, abrégé				17/06/99	EML - 21 JUN 1999
pl 2/4, 3/4, 4/4				17/06/99	EML - 21 JUN 1999
p 19, 20, 21/24			X	17/06/99	EML - 21 JUN 1999

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

5

## DISPOSITIF ELECTROCHIMIQUE

10 L'invention concerne des dispositifs électrochimiques, notamment du type de ceux comprenant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches fonctionnelles dont au moins une couche électroconductrice et au moins une couche électrochimiquement active. Sont plus particulièrement visés les systèmes électrocommandables à  
15 propriétés optiques et/ou énergétiques variables, dans des applications à des vitrages ou à des miroirs.

Il existe en effet une demande de plus en plus accrue pour des vitrages dits « intelligents » dont on peut moduler les propriétés.

Ainsi, sur le plan thermique, les vitrages dont on peut moduler la  
20 transmission/absorption dans au moins une partie du spectre solaire permettent de contrôler l'apport solaire à l'intérieur des pièces ou habitacles/compartiments quand ils sont montés en vitrages extérieurs de bâtiment ou fenêtres de moyens de transport du type voiture, trains, avion, ..., et d'éviter ainsi un échauffement excessif de ceux-ci en cas de  
25 fort ensoleillement.

Sur le plan optique, ils permettent un contrôle du degré de vision, ce qui permet d'éviter l'éblouissement quand ils sont montés en vitrages extérieurs en cas de fort ensoleillement. Ils peuvent aussi avoir un effet de volet particulièrement intéressant, aussi bien en tant que vitrages  
30 extérieurs que s'ils sont utilisés en vitrages intérieurs, par exemple pour équiper des cloisons intérieures entre des pièces (bureaux dans un bâtiment), ou pour isoler des compartiments dans des trains ou des avions par exemple.

Beaucoup d'autres applications existent : on peut par exemple  
35 utiliser les vitrages à transmission/réflexion lumineuse variable pour faire

des rétroviseurs, pouvant s'obscurcir en cas de besoin pour éviter d'éblouir le conducteur de la voiture. On peut aussi les utiliser pour des panneaux de signalisation routiers, pour tout panneau d'affichage, par exemple afin de ne faire apparaître le dessin/le message que par  
5 intermittence pour mieux attirer l'attention.

Une application particulièrement intéressante des systèmes à absorption lumineuse variable concerne les écrans de visualisation, notamment tous ceux équipant les télévisions et les matériels informatiques. En effet, ce type de vitrage permet d'améliorer le contraste  
10 de l'image, notamment en prenant en compte la luminosité ambiante.

L'intérêt que peuvent susciter de tels vitrages justifie que beaucoup de systèmes aient déjà été étudiés.

Deux systèmes intéressent plus particulièrement l'invention : les systèmes viologènes et les systèmes électrochromes.

15 Les systèmes viologènes permettent de moduler la transmission ou l'absorption, essentiellement dans le domaine du visible, des vitrages qui les incorporent. Ils comprennent généralement une seule « couche active » à base de polymère, de gel ou de liquide contenant à la fois un matériau actif dit cathodique comme des molécules viologènes, et un matériau actif  
20 dit anodique comme le diméthylferrocène ou les phénazines. Des exemples en sont décrits dans les brevets EP-0 612 826 et US-5 239 406.

Les systèmes électrochromes, de manière connue, comportent une couche d'un matériau électrochrome capable d'insérer réversiblement et simultanément des ions et des électrons et dont les états d'oxydation  
25 correspondant aux états insérés et désinsérés sont de coloration distincte, un des états présentant une transmission lumineuse plus élevée que l'autre, la réaction d'insertion ou de désinsertion étant commandée par une alimentation électrique adéquate. Le matériau électrochrome, usuellement à base d'oxyde de tungstène, doit ainsi être mis au contact  
30 d'une source d'électrons telle qu'une couche électroconductrice transparente et d'une source d'ions (des cations ou des anions) telle qu'un électrolyte conducteur ionique.

Par ailleurs, il est connu que pour assurer au moins une centaine de commutations, il doit être associé à la couche de matériau



électrochrome une contre-électrode capable elle aussi d'insérer de façon réversible des cations, symétriquement par rapport à la couche de matériau électrochrome, de sorte que, macroscopiquement, l'électrolyte apparaît comme un simple médium des ions.

5           La contre-électrode doit être constituée ou d'une couche neutre en coloration, ou du moins transparente ou peu colorée quand la couche électrochrome est à l'état coloré. L'oxyde de tungstène étant un matériau électrochrome cathodique, c'est-à-dire que son état coloré correspond l'état le plus réduit, un matériau électrochrome anodique à base d'oxyde  
10 de nickel ou d'oxyde d'iridium est généralement utilisé pour la contre-électrode. Il a également été proposé d'utiliser un matériau optiquement neutre dans les états d'oxydation concernés, comme par exemple l'oxyde de cérium ou des matériaux organiques comme les polymères conducteurs électroniques (polyaniline...) ou le bleu de prusse.

15           On trouvera la description de tels systèmes par exemple dans les brevets européens EP-0 338 876, EP-0 408 427, EP-0 575 207 et EP-0 628 849.

Actuellement, on peut ranger ces systèmes dans deux catégories, selon le type d'électrolyte qu'ils utilisent :

20   ➤ soit l'électrolyte se présente sous la forme d'un polymère ou d'un gel, par exemple un polymère à conduction protonique tel que ceux décrits dans les brevets européens EP-0 253 713 et EP-0 670 346, ou un polymère à conduction d'ions lithium tels que ceux décrits dans les brevets EP-0 382 623, EP-0 518 754 ou EP-0 532 408,

25   ➤ soit l'électrolyte est une couche minérale, conducteur ionique mais isolant électroniquement, on parle alors de systèmes électrochromes « tout-solide ». Pour la description d'un système électrochrome « tout-solide », on pourra se reporter aux demandes de brevets européens EP-0 867 752 et EP-0 831 360.

30           D'autres types de systèmes électrochromes existent. On peut citer ainsi les systèmes électrochromes « tout polymère », ou deux couches électroconductrices sont disposées de part et d'autre d'un empilement comprenant un polymère à coloration cathodique, un polymère isolant électronique conducteur ionique (de  $H^+$  ou  $Li^+$  tout particulièrement), et

enfin un polymère à coloration anodique (comme la polyaniline ou le polypyrrole).

Enfin, il existe aussi des systèmes « actifs » au sens de l'invention qui combinent des matériaux viologènes et des matériaux électrochromes, par exemple présentant la séquence électrode conductrice / couche minérale ou polymère à propriétés électrochromes / couches (liquide, gel, polymère) à propriétés viologènes / électrode conductrice.

Ces systèmes à matériau(x) d'insertion réversible sont particulièrement intéressants en ce sens qu'ils permettent de moduler l'absorption dans un domaine de longueurs d'onde plus large que les systèmes viologènes : ils peuvent absorber de manière variable non seulement dans le visible, mais aussi, notamment, dans l'infrarouge, ce qui peut leur conférer un rôle optique et/ou thermique efficace.

Un point commun entre ces différents systèmes désignés ci-après sous le terme de systèmes « actifs » est qu'on pilote leur état de transmission/absorption en imposant une différence de potentiel à leurs bornes constituées généralement par deux couches électroconductrices enserrant la ou les couches électrochimiquement actives. Quand ces systèmes font partie de vitrages « actifs », on privilégie la transparence pour ces couches électroconductrices (ou au moins l'une d'entre elles, si l'autre est choisie telle qu'elle réfléchisse dans le visible pour une application à des miroirs). Pour choisir la nature de ces couches électroconductrices, il faut alors un matériau à la fois suffisamment conducteur et suffisamment transparent dans des gammes d'épaisseur que l'on rencontre habituellement dans le domaine des couches minces. Le choix se porte habituellement sur un matériau d'oxyde métallique dopé, comme l'oxyde d'étain dopé au fluor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) ou l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), que l'on peut déposer sur différents substrats à chaud (notamment par pyrolyse sur du verre comme la technique CVD) ou à froid (les techniques sous vide du type pulvérisation cathodique).

Cependant, il s'est avéré que dans des épaisseurs où elles restent transparentes, les couches à base de ce type de matériau ne sont pas pleinement satisfaisantes, même si elles permettent aux systèmes actifs de fonctionner.

Insuffisamment conductrices, elles contribueraient à augmenter le temps de réponse des systèmes actifs quand on applique à leurs bornes l'alimentation électrique appropriée pour les faire changer d'état de transmission/absorption (état ci-après désigné sous le terme d'état de « coloration », même si la modification des propriétés s'opère aussi hors du domaine du visible, pour plus de simplicité).

Outre donc le fait qu'elles ralentiraient la vitesse de commutation des systèmes, (la « commutation » ou le « temps de réponse » étant la période de temps nécessaire pour que tout le système actif ait changé d'état de coloration), elles contribueraient à créer un phénomène de bord, c'est-à-dire le fait que le système change d'état de façon non uniforme dans sa surface, avec un changement de « coloration » au sens de l'invention qui est quasiment immédiat dans les zones proches des amenées de courant alimentant les couches électroconductrices, disposées en périphérie des systèmes, et qui se propage progressivement vers le centre de la surface des systèmes actifs. Or, dans certaines applications, notamment des vitrages pour le bâtiment ou l'automobile, l'utilisateur final souhaite généralement un temps de réponse aussi rapide que possible, et peut préférer, en outre, un changement de coloration progressive uniforme sur toute la surface du vitrage actif.

L'invention a alors pour but d'améliorer les performances des couches électroconductrices des systèmes « actifs » définis ci-dessous, tout particulièrement des vitrages « actifs » intégrant ces derniers, amélioration visant notamment leur conductivité électrique conjuguée à leur propriétés optiques.

L'invention a tout d'abord pour objet un dispositif électrochimique, notamment un système électrocommandable à propriétés énergétiques et/ou optiques variables, comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches fonctionnelles dont au moins une couche A électroconductrice à base d'oxyde(s) métallique(s) et au moins une couche F électrochimiquement active. L'invention consiste en ce que ladite couche A fasse partie d'une électrode « multi-composante » E associant à la couche A au moins un matériau B plus électroconducteur qu'elle et/ou au moins un réseau C de fils conducteurs ou de bandes conductrices.

Au sens de l'invention, on comprend par « plus conducteur » un matériau B qui, sous forme de couche, présente une résistance par « carré R » carré inférieure à celle de la couche A. Au sens de l'invention toujours, « l'association » signifie que les éléments concernés sont électriquement connectés entre eux, soit par contact direct, soit par l'intermédiaire d'éléments/couches conducteurs(trices) également.

En effet, augmenter l'épaisseur de la couche A pour en amplifier la conductivité (ce qui revient à abaisser sa résistance par carré) est une solution qui présente des limites : d'abord en termes de coût, de temps de fabrication de la couche en question, ensuite en termes d'aspect optique : à partir d'une certaine épaisseur, les couches de ce type commencent à absorber dans le visible. Or, pour des vitrages actifs tout particulièrement, selon leurs applications, on cherche généralement à assurer une transmission lumineuse maximale à l'état « non coloré ». La solution selon l'invention a alors consisté à mettre au point deux variantes, alternatives ou cumulatives, pour concilier conductivité et transparence.

Le matériau B défini plus haut peut être associé à la couche A de deux façons différentes : selon une première variante, il peut se trouver sous forme d'au moins une couche associée à A, en contact électrique avec celle-ci.

Les caractéristiques et épaisseurs des couches peuvent alors être ajustées au mieux pour que, globalement, l'électrode multi-composante qui les associe présente les niveaux de transparence et de résistance par carré requises.

Une seconde variante consiste à incorporer le matériau B dans la couche A, notamment sous forme de fibres, de particules de petites dimensions. On peut ainsi utiliser une couche A à base d'oxyde dopé, par exemple de  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , que l'on dépose de façon connue par pyrolyse liquide à partir de précurseurs organo-métalliques appropriés, en ajoutant à la phase liquide contenant ces précurseurs des fibres ou particules métalliques, ou en les pulvérisant à la surface du substrat en même temps que la phase liquide (par exemple des fibres de diamètre de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  et de longueur d'environ 1 mm). Les fibres se retrouvent dans la couche avec une distribution aléatoire, « percolant » sur la surface du

substrat ainsi revêtu. Dans ce cas de figure, l'oxyde métallique dopé de la couche A remplit aussi la fonction de fixation des fibres métalliques B.

La troisième variante consiste à combiner la ou les couches de type A avec un réseau d'éléments conducteurs, notamment à base de métal intrinsèquement plus conducteur que le matériau de type A. En fait, comme détaillé ci-après, ce réseau peut être constitué d'éléments linéaires visibles à l'œil à proximité immédiate, mais suffisamment discrets pour être compatibles avec la majeure partie des applications visées dans les vitrages pour bâtiment ou pour véhicules. Il est alors avantageux de configurer le dimensionnement et la disposition de ces éléments pour qu'ils soient le moins visibles possible. Généralement, on peut parvenir à ce que ce réseau soit quasiment indiscernable, au moins quand le système est à l'état coloré.

A noter que, dans un même système actif, ces différentes variantes sont alternatives ou cumulatives.

Le point commun entre ces variantes est que l'élément conducteur additionnel, à savoir le matériau B ou le réseau C, permet de faire franchir à l'électrode globale ainsi constituée un seuil de conductivité tel que l'on parvienne à ce que l'ensemble de l'électrode soit à la même différence de potentiel quasiment en même temps, dès la mise sous tension du système, ce qui réduit significativement le temps de commutation et diminue ou même supprime le phénomène de « front de coloration » mentionné plus haut. Et ce résultat technique très intéressant ne s'obtient pas au détriment de la qualité optique du système :

- soit cet élément additionnel est lui-même peu ou pas absorbant dans le visible, car étant transparent, il ne modifie pas sensiblement l'aspect du vitrage ni la plage de transmission/absorption dans laquelle il peut varier sous l'effet d'une alimentation électrique (couche de type B),
- soit cet élément additionnel est suffisamment discret pour ne pas perturber l'esthétique globale du système actif (réseau de type C).

Avantageusement la (les) couche(s) A est (sont) à base d'oxyde métallique rendu conducteur par dopage. Il peut s'agir, notamment d'oxyde d'étain dopé, notamment avec un halogène du type fluor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) ou avec de l'antimoine  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ , soit d'oxyde de zinc dopé par exemple

avec de l'aluminium (ZnO :Al), ou de l'étain (ZnO :Sn), ou du fluor (ZnO :F), ou de l'indium (ZnO :In). Il peut aussi s'agir d'oxyde d'indium dopé à l'étain comme l'ITO.

Avantageusement la ou les couche(s) B, selon la première variante,  
5 est (sont) essentiellement métallique(s), notamment à base d'au moins un métal noble ou à base d'un alliage contenant un métal noble du type argent Ag ou or Au ou cuivre Cu ou aluminium Al. La combinaison d'une couche de type A et d'une couche de type B est particulièrement intéressante : comme déjà vu, elle permet d'amplifier suffisamment la  
10 conductivité électrique de couches de type A avec des couches B peu épaisses donc pas trop perturbatrices optiquement. C'est aussi un nouveau moyen pour incorporer dans des électrodes des couches B, notamment des couches en argent, dont l'emploi posait jusque là le problème de leur protection vis-à-vis des agressions, notamment vis-à-vis  
15 d'agents oxydants. Ainsi, on va pouvoir utiliser les couches de type A pour « protéger » les couches de type B, notamment vis-à-vis de l'oxydation/de la dégradation, les couches A ayant une double fonction de protection et de conducteur électrique, voire une triple fonction, avec également une fonction optique cette fois quand on ajuste les épaisseurs des couches de  
20 type A en fonction de celles des couches de type B pour optimiser au mieux l'aspect optique de l'ensemble par interaction interférentielle entre ces diverses couches. On peut ainsi réduire, par exemple, la réflexion lumineuse induite par la couche B.

Comme mentionné plus haut, les caractéristiques des couches  
25 incorporées dans les électrodes multi-composantes de l'invention sont choisies de façon à ce qu'elles soient essentiellement transparentes dans le visible.

Selon la seconde variante, les petits éléments de type fibres, particules, grains que l'on incorpore à la couche peuvent être du même  
30 métal que celui évoqué par la couche B : Ag, Au, Cu, Al, ou encore à base d'acier, d'alliage au Ni, Cr, ... .

Avantageusement, le réseau C selon la troisième variante de l'invention comporte, selon un premier mode de réalisation, une pluralité de bandes conductrices, notamment essentiellement parallèles entre elles

et obtenues par sérigraphie à partir d'une suspension pâteuse de métal de type argent et d'une fritte à bas point de fusion dans un liant de type organique. La sérigraphie peut s'effectuer sur un substrat porteur de type verrier, on peut ensuite le recouvrir d'au moins une couche

5 électroconductrice A afin de constituer une électrode selon l'invention. Une variante consiste à faire l'opération inverse, à savoir déposer le réseau C sur la couche électroconductrice A. La technique de dépôt par sérigraphie sur verre est en soi connue pour déposer des réseaux conducteurs pour d'autres applications, et tout particulièrement pour

10 constituer des réseaux chauffants pour vitrage de véhicule, afin de permettre le désembuage ou le dégivrage par effet Joule. Pour plus de détails sur cette technique, on peut se reporter, par exemple, aux brevets FR-1 464 585 et EP-0 785 700. La fonction recherchée étant ici différente, il appartient au spécialiste de déterminer la largeur de bande et

15 l'espacement entre bandes les plus appropriés pour avoir le meilleur compromis entre conductivité et esthétique (par exemple une largeur de bande de 0,1 à 0,5 mm et un espacement entre bandes de 1 à 5 mm).

Selon un second mode de réalisation, le réseau C comporte une pluralité de fils conducteurs de type essentiellement métallique, déposés

20 de préférence à la surface d'une feuille à base de polymère de type thermoplastique. Comme pour le premier mode de réalisation, on sait par des techniques connues déposer des fils conducteurs sur des films par exemple en polyvinylbutyral, que l'on associe par feuilleteage à des verres pour constituer des vitrages feuilletés, le réseau ayant une fonction de

25 désembuage/dégivrage par effet Joule. On peut donc adapter ces techniques, éventuellement en ajustant la configuration, l'espacement, le dimensionnement des fils, pour concevoir un réseau que l'on vient plaquer, associé au film thermoplastique, à la couche de type A elle-même disposée sur le reste de l'empilement de couches fonctionnelles du

30 système actif, notamment par une technique de feuilleteage. Pour plus de détails sur la technique de dépôt de ces fils, on peut se reporter, notamment, aux brevets EP-0 785 700, EP-0 553 025, EP-0 506 521 et EP-0 496 669. Les fils peuvent être déposés sous forme ondulée ou en ligne droite. Schématiquement, le procédé consiste à utiliser un galet de

pression chauffé pour presser le fil à la surface du film thermoplastique, galet de pression alimenté en fil à partir d'une bobine d'alimentation grâce à un dispositif guide-fil.

Selon un autre mode de réalisation, le réseau C peut être pris dans un sens plus large, et notamment être bidimensionnel, sous forme de tissu, filet, voile obtenu par tissage ou tricotage, suffisamment fin et/ou de taille de maille suffisamment grande pour ne pas gêner la visibilité. Il peut aussi s'agir d'introduire ce type de matériau entre la feuille à base de polymère thermoplastique qui sert notamment au feuilletage du système et la couche de type A.

Ce type de matériau, souple, peut être obtenu de préférence à partir de fils métalliques, notamment de diamètre compris entre 10  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$ . La taille des mailles, l'espacement du tricotage, la façon dont le tissage est fait peuvent être modulés de façon appropriée. Ainsi, on préfère des fils de diamètre de 15 à 25  $\mu\text{m}$ , avec une structure de tricot et des espacements inter-mailles de l'ordre de 1 à 3 mm.

Le « réseau » comprend également des couches métalliques suffisamment épaisses pour diminuer fortement la transmission lumineuse, et même pour être opaques, et qui subissent des traitements afin de les rendre discontinues. Il peut s'agir d'un traitement de gravure d'une couche métallique déposée par pulvérisation cathodique, la gravure pouvant être effectuée par laser afin de laisser des « fils » (par exemple de largeur 0,3 mm et distants les uns des autres de 1,5 mm) ou une grille bidimensionnelle. Le métal de la couche peut être de l'acier inox, du cuivre, du cuivre argenté, de l'aluminium, de l'or notamment.

On peut aussi traiter la couche métallique en la perçant d'orifices régulièrement répartis. Cette couche métallique peut également être remplacée par une feuille métallique percée intercalée entre l'empilement du système actif et l'intercalaire de feuilletage (feuille plus épaisse qu'une couche, par exemple d'une épaisseur de 10 à 100  $\mu\text{m}$ ).

On peut aussi adapter la technologie de sérigraphie décrite plus haut, quand le substrat est suffisamment rigide comme du verre, en faisant des rayures peu profondes à la surface du verre par gravure, rayures en forme de lignes parallèles que l'on vient remplir de la pâte de



sérigraphie, ce qui conduit à un réseau sérigraphié particulièrement discret et conducteur tout à la fois.

Selon un mode de réalisation préféré de la première variante selon l'invention, l'électrode multi-composante comprend au moins une couche A et au moins une couche B en contact électrique, l'une au moins d'entre elles étant éventuellement en contact avec au moins une couche D en matériau diélectrique, l'ensemble des couches A, B et D superposées formant de préférence un empilement de couches en interaction interférentielle. En fait, on peut ici retrouver des empilements de couches assez similaires à ceux utilisés en tant qu'empilement bas-émissif/anti-solaire pour vitrages de bâtiment ou de véhicule, ceux-ci présentant schématiquement des empilements du type :

revêtement diélectrique ① / argent / revêtement diélectrique ② avec optionnellement à l'interface Ag/diélectrique une couche fine de métal de protection. Le revêtement diélectrique peut être une couche ou une superposition de couches à base d'oxyde métallique ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , ...) ou d'oxynitrure ou nitrure de silicium ( $\text{SiON}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ou mélange. On peut se reporter, par exemple aux empilements décrits dans les brevets EP-0 611 213, EP-0 678 484 et EP-0 718 200, ou encore ceux équipant les vitrages commercialisés sous le nom de la gamme « Planitherm » par Saint-Gobain Vitrage. Ici, on détourne leur application, et il est donc nécessaire d'adapter ces empilements, une ou des couches d'oxyde dopé conducteur (de type A) venant remplacer l'un et/ou l'autre des revêtements diélectriques ① et ② mentionnés plus haut. Il faut éviter d'interposer des couches isolantes électriquement entre la superposition de couches conductrices et le reste des couches actives du système. Par contre, rien n'empêche d'ajouter à des empilements conducteurs du type (couche A/couche B) ou (couche A/couche B/couche A) des couches en diélectrique, isolant, du côté opposé, du reste des couches fonctionnelles, du côté tourné vers le substrat porteur par exemple. On peut ainsi avoir des empilements de type :

substrat/diélectrique D/couche B (type Ag)/couche A (type ITO)/reste de l'empilement fonctionnel de système actif.

Ces couches D remplissent alors une fonction optique et/ou

d'ancrage des couches de type B au substrat et/ou remplissent une fonction de barrière à la migration d'espèces provenant du substrat (par exemple d'alcalins provenant du verre). Comme évoqué plus haut, les matériaux diélectriques peuvent être sous forme d'oxyde, d'oxycarbure ou d'oxynitrure de métal ou de silicium ou être à base de nitrure de silicium.

Des exemples de ce type d'électrode sont par exemple ITO/Ag/ITO ou Ag/ITO ou diélectrique/Ag/ITO avec éventuelle interposition de fines couches de métal partiellement oxydées à l'interface Ag/ITO, la seconde couche d'ITO venant protéger la couche d'argent, tout en participant à la conductivité électrique de l'ensemble.

Les électrodes multi-composantes selon l'invention sont munies d'amenées de courant appropriées, de façon connue de l'art, notamment sous forme de clinquants ou de tresses métalliques.

Comme évoqué plus haut, l'invention s'applique notamment à un système électrochrome avec au moins un substrat porteur et un empilement de couches fonctionnelles comprenant au moins, successivement, une première couche électroconductrice, une couche électrochimiquement active susceptible d'insérer réversiblement des ions tels que  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $OH^-$  du type matériau électrochrome anodique ou respectivement cathodique, une couche d'électrolyte, une seconde couche électrochimiquement active susceptible d'insérer réversiblement des ions tels que  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $OH^-$  du type matériau électrochrome cathodique ou respectivement anodique, et une seconde couche électroconductrice, avec au moins une des couches électroconductrices sous forme d'une couche A à base d'oxyde(s) métallique(s) et faisant partie d'une électrode multi-composante E.

Elle s'applique également à tout système viologène, avec au moins un substrat porteur et un empilement de couches fonctionnelles comprenant au moins, successivement, une première couche électroconductrice, un film à propriétés viologènes sous forme d'un polymère, d'un gel ou d'une suspension en milieu liquide, une seconde couche électroconductrice, avec au moins une des deux couches électroconductrices de type A à base d'oxyde(s) métallique(s) et faisant partie d'une électrode multi-composante E.

L'invention concerne ainsi tous les types de systèmes « actifs » décrits dans le préambule de la présente demande.

Avantageusement selon l'invention, l'empilement de couches fonctionnelles est disposé entre deux substrats, chacun d'eux pouvant  
5 être rigide, du type verre ou polymère rigide comme le polycarbonate ou le PMMA (polyméthacrylate de méthyle), semi-rigide, ou souple du type PET (polyéthylènetéréphthalate), étant de préférence tous transparents. Ils peuvent aussi être absorbants ou non.

L'invention a également pour objet le vitrage incorporant le  
10 dispositif/système actif décrit plus haut, ledit dispositif utilisant comme substrat porteur au moins un des substrats rigides constitutifs du vitrage et/ou au moins un substrat souple associé par feuilletage à un des substrats rigides constitutifs dudit vitrage.

L'invention a également pour objet l'utilisation du dispositif et du  
15 vitrage décrits plus haut pour faire des vitrages pour bâtiment, notamment des vitrages extérieurs de cloison interne ou de porte vitrée, ou de toitures, des vitrages équipant les cloisons internes ou les fenêtres ou les toitures de moyens de transport du type train, avion, voiture, bateau, des vitrages d'écran de visualisation du type écran d'ordinateur ou  
20 de télévision, écran tactile, des lunettes, des objectifs d'appareils photographiques ou des protections de panneaux solaires.

L'invention a également pour objet l'utilisation du dispositif précédemment décrit pour faire des dispositifs électrochimiques de stockage d'énergie du type batterie, pile à combustible, et les batteries et  
25 piles elles-mêmes. En effet, il est tout particulièrement intéressant, pour une application à des batteries, d'utiliser la variante de l'invention consistant à utiliser une électrode comprenant une feuille métallique percée ou grille métallique. Les batteries étant souvent réalisées sur des substrats plastiques assez fins (du type PET d'environ 30  $\mu\text{m}$ ), les couches  
30 conductrices, si elles sont pliées, risquent de perdre leur continuité électrique. Une « grille » métallique plus épaisse permet de mieux garantir cette continuité.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent de la description faite ci-après de différents modes de

réalisation non limitatifs, en référence aux dessins annexés qui représentent :

□ **figur 1** : un vitrage viologène selon l'invention

□ **figure 2** : un premier vitrage électrochrome de type « tout-solide »  
5 selon l'invention,

□ **figure 3** : les caractéristiques optiques et électriques du vitrage selon la figure 2,

□ **figure 4** : un second vitrage électrochrome de type « tout-solide » selon l'invention.

10 Toutes les figures sont très schématiques afin d'en faciliter la lecture et ne respectent pas nécessairement l'échelle entre les différents éléments qu'elles représentent.

### **EXEMPLE 1**

15 Les figures 1a et 1b représentent un système viologène en coupe transversale utilisant une couche « active » 3 à base de polymère du type de celle décrite dans la demande de brevet pré-mentionné EP-0 612 826, disposée entre deux substrats en verre clair silico-sodo-calcique 1, 5 de 4 mm d'épaisseur. (la figure 1b est une vue en coupe perpendiculaire à la figure 1a).

20 Les deux substrats 1, 5, préalablement recouverts chacune d'une couche 2, 4 en  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  déposée de façon connue par CVD, ont été ensuite chacun muni d'un réseau 6, 7 de bandes conductrices à partir d'une pâte à l'argent par une technique bien connue de sérigraphie. Les bandes conductrices ont une largeur 0,3 mm, sont essentiellement parallèles  
25 entre elles et séparées les unes des autres d'une distance d'environ 2 mm. Un joint périphérique 8 assure l'étanchéité du système.

On a ainsi deux électrodes multi-composantes associant un réseau conducteur sérigraphié et une couche en oxyde dopé. Les couches de  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  peuvent être remplacées par une couche de d'ITO ou  $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$  par  
30 exemple, et ont une épaisseur d'environ 400 nm. A noter qu'en ajoutant aussi un réseau sérigraphié amplifiant la conductivité de l'électrode, on peut se permettre de déposer des épaisseurs inférieures de couches conductrices tout en gardant le bénéfice de l'invention, à savoir une diminution du phénomène de front de coloration et un temps de

commutation moindre. Diminuer ainsi les épaisseurs de couche de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (ou d'ITO) permet de diminuer significativement le coût du vitrage actif. Les amenées de courant sont constituées par une sérigraphie perpendiculaire aux bandes conductrices sérigraphiées, parallèles et équidistantes de 2 mm.

### **EXEMPLE 2**

La figure 2 représente un mode de réalisation de vitrage électrochrome selon l'invention : il s'agit d'un vitrage électrochrome à structure feuilletée à deux verres, dans une configuration adaptée par exemple à une utilisant en tant que vitrage de toit auto : sont représentés deux verres clairs 21, 22, un système fonctionnel électrochrome 23 de type « tout-solide » constitué de l'empilement de couches fonctionnelles suivant, et une feuille de polyuréthane PU 24 (la feuille de PU peut être remplacée par une feuille d'éthylènevinylacétate EVA ou de polyvinylbutyral PVB) :

- une première couche électroconductrice 25 en  $\text{SnO}_2:\text{F}$  de 400 nm déposée par CVD sur le verre 22,
- une première couche 26 de matériau électrochrome anodique en oxyde d'iridium (hydraté)  $\text{IrO}_x\text{H}_y$  de 40 nm, (elle peut être remplacée par une couche en oxyde de nickel hydraté),
- une couche 27 en oxyde de tungstène de 100 nm,
- une seconde couche 28 en oxyde de tantale hydraté de 100 nm,
- une seconde couche 29 de matériau électrochrome cathodique à base d'oxyde de tungstène  $\text{H}_x\text{WO}_3$  de 370 nm,
- une seconde couche 30 d'ITO de 50 nm.

L'ensemble verre 22/système fonctionnel 23 est ensuite feuilleté au verre 21 par l'intermédiaire de la feuille 24 en PU d'épaisseur 1,24 mm au moins qui a été fonctionnalisée par dépôt d'un réseau 31 de fils métalliques parallèles entre eux et linéaires. (Il peut aussi s'agir d'une feuille d'EVA ou de PVB, comme dit plus haut, par exemple d'une épaisseur de l'ordre de 0,76 mm).

Le dépôt du réseau se fait de manière connue par le procédé décrit dans les brevets mentionnés plus haut. Les amenées de courant sont, de manière connue, deux clinquants disposés sur les bords opposés de la

feuille 24 en PU, appliqués à l'aide d'un fer à souder. Il peut par exemple aussi s'agir de tresses de fils métalliques. Le contact électrique entre ces amenées de courant (non représentées) et la couche électroconductrice sous-jacente est obtenu par pression, lors du feuilletage.

5 Le vitrage utilise donc une électrode standard sur le verre 22, à savoir une monocouche de  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  (ou d'ITO par exemple) et une seconde électrode selon l'invention associant une couche électroconductrice en ITO avec un réseau de fils métalliques. Comme dans l'exemple 1, cette configuration permet d'utiliser des couches d'ITO du côté du film en PU  
10 plus minces que ce qui serait nécessaire en l'absence du réseau conducteur 31. Ce réseau est par exemple constitué de fils parallèles linéaires, en tungstène ou en cuivre, éventuellement recouverts de graphite, d'un diamètre moyen de  $25 \mu\text{m}$  (par exemple entre  $10$  et  $50 \mu\text{m}$ ). Chaque ligne est espacée de la ligne adjacente d'une distance de  $2 \text{ mm}$   
15 (par exemple entre  $1$  et  $5 \text{ mm}$ ). Ce dimensionnement est approprié pour que le réseau, bien que visible de très près, reste très discret et même indiscernable à l'état coloré, exigence esthétique suffisante dans le cadre d'un vitrage de toit auto.

La figure 3 donne des indications sur le comportement optique et  
20 électrique d'un vitrage selon cet exemple, de dimensions  $35 \times 35 \text{ cm}^2$ .

Le graphe 3 caractérise l'aspect optique et le comportement électrique du vitrage pendant une commutation. L'abscisse correspond au temps  $T$  exprimé en secondes et l'ordonnée (à gauche) à la valeur de transmission lumineuse  $T_L$  exprimée en % et à droite à l'intensité  $i$  en mA  
25 aux bornes du vitrage. La courbe C1 correspond à la modification  $T_L$  au bord du vitrage, et la courbe C2 à la modification de  $T_L$  au centre du vitrage. On peut vérifier que ces deux courbes sont (quasiment) superposées, ce qui prouve l'absence ou la quasi absence de front de coloration. La courbe C3 montre l'évolution de l'intensité  $i$  du courant.

### 30 **EXEMPLE 3**

La figure 4 représente une autre variante de vitrage électrochrome « tout-solide » selon l'invention. On retrouve, comme à la figure 2 et à l'exemple 2, deux verres 21, 22 associés par feuilletage à l'aide d'un film 24 en PU (ou PVB : polyvinylbutyral), la couche 26 en matériau

électrochrome anodique, la couche 29 en matériau électrochrome cathodique séparées par les couches 27, 28, formant l'électrolyte. Par contre, l'électrode 25' disposée sur le verre 22 est maintenant constituée d'un empilement de couches comprenant une couche 25(a) en  $\text{SnO}_2$  de 34 nm, surmontée d'une couche 25(b) en argent de 10 nm, elle-même surmontée d'une couche 25(c) en ITO de 50 nm. Ce tri-couche est obtenu par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique, de manière connue. Optionnellement, la couche 25(b) en argent est munie d'une couche mince en métal 25(d) destinée à la protéger lors du dépôt de la couche 25(c) en ITO, lorsque celle-ci est déposée en mode réactif en présence d'oxygène.

On a ainsi un empilement rendu très conducteur par la présence de la couche d'Ag, dont on abaisse la réflexion lumineuse grâce à la couche de  $\text{SnO}_2$  sous-jacente et à la couche d'ITO qui la surmonte, qui servent de couches antireflet, par un choix approprié de leurs épaisseurs. A noter qu'ici il est nécessaire que la couche 25(c) sur l'argent soit conductrice, pour assurer une mise sous tension du reste des couches fonctionnelles du système, ce qui n'est pas nécessaire pour la couche 25(a) sous l'argent, qui a essentiellement un rôle optique et qui est un diélectrique isolant. On peut bien sûr prévoir de la remplacer (totalement ou partiellement) par de l'ITO ou du  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  pour lui conserver son rôle optique tout en renforçant encore la conductivité de l'ensemble des couches 25(a), 25(b), 25(c) de l'électrode multi-composante.

La seconde électrode 30' est également un empilement multi-couches, par exemple déposé par pulvérisation cathodique et composée d'une première couche 30(a) en ITO de 50 nm, d'une seconde couche 30(b) en argent de 10 nm et enfin d'une troisième couche 30(c) en ITO de 34 nm. Ici, il est préférable que la couche 30(a) et la couche 30(c) soient conductrices, bien qu'elles remplissent le même rôle optique vis-à-vis de la couche d'Ag 31(a) que les couches 25(a) et 25(c) vis-à-vis de la couche d'argent 25(b), car il est plus simple de terminer l'empilement par une couche conductrice pour y apposer les éléments de connectique, qui sont ici des clinquants métalliques disposés sur la feuille de polymère servant d'intercalaire de feuilletage.

Avant l'invention, un tel système fonctionnait avec une première couche d'ITO (côté verre 21) de 150 nm et une seconde couche d'ITO (côté PU 24) de 300 nm. On voit donc que l'invention permet d'utiliser des couches d'ITO ou de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  bien plus fines, ce qui a un impact non négligeable sur le coût du vitrage final. L'invention permet aussi d'utiliser des couches d'Ag, très performantes électriquement, sans en avoir les inconvénients connus (aspect optique très réfléchissant, certaine fragilité, ...).



**REVENDEICATIONS**

1. Dispositif électrochimique, notamment système électrocommandable à propriétés optiques et/ou énergétiques variables, comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches fonctionnelles dont au moins une couche A électroconductrice à base d'oxyde(s) métallique(s) et au moins une couche F électrochimiquement active, **caractérisé en ce que** ladite couche A fait partie d'une électrode multi-composante E associant à la couche A au moins un matériau B plus conducteur qu'elle et/ou au moins un réseau C de fils conducteurs ou de bandes conductrices.

2. Dispositif selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le matériau B est sous forme d'au moins une couche associée à la couche A, en contact électrique avec elle.

3. Dispositif selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le matériau B est incorporé dans la couche A, notamment sous forme de fibres, de particules.

4. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la (les) couche(s) A est (sont) à bases d'oxydes métalliques dopés choisis parmi un au moins des oxydes dopés suivants : oxyde d'étain dopé, notamment au fluor ou à l'antimoine, oxyde de zinc dopé, notamment à l'aluminium, à l'étain, au fluor ou à l'antimoine, oxyde d'indium dopé, notamment à l'étain ITO.

5. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le matériau B est essentiellement métallique, notamment à base de métaux ou de leurs alliages comme Ag, Au, Cu, Al.

6. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ladite électrode multi-composante E est essentiellement transparente dans le visible.

7. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ledit réseau C comporte une pluralité de bandes conductrices, notamment essentiellement parallèles entre elles, obtenues par sérigraphie à partir d'une suspension pâteuse de métal de type argent et d'une fritte à bas point de fusion dans un liant de type organique.

8. Dispositif selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** le

réseau C est sérigraphié sur le substrat porteur de type verrier puis recouvert d'au moins une couche électroconductrice A afin de constituer une électrode E ou inversement.

9. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le réseau C comporte une pluralité de fils conducteurs sous forme de fils essentiellement métalliques déposés en surface d'une feuille à base de polymère de type thermoplastique.

10. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le réseau C est à base d'un tissu, filet, voile métallique, notamment obtenu à partir de fils métalliques de diamètre compris entre 10 et 70  $\mu\text{m}$ , et de préférence déposé en surface d'une feuille à base de polymère de type thermoplastique.

11. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le réseau C est obtenu par gravure ou perçage d'une couche métallique ou d'une feuille métallique.

12. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'électrode multi-composante E comprend au moins une couche A et au moins une couche B en contact électrique, l'une au moins de ces couches étant éventuellement en contact avec au moins une couche D en matériau diélectrique, l'ensemble des couches A, B et D formant de préférence un empilement de couches en interaction interférentielle.

13. Dispositif selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** la ou les couche(s) D ont une fonction optique et/ou d'ancrage des autres couches A, B au substrat porteur et/ou une fonction de barrière à la migration d'espèces provenant du verre du type alcalins, notamment sous forme d'oxyde, oxycarbure ou oxynitride de métal ou de silicium ou nitride de silicium.

14. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la ou les électrode(s) E multi-composante(s) comprend (comprennent) la séquence ITO/Ag/ITO ou Ag/ITO avec interposition éventuelle de fines couches de métal partiellement oxydé à l'interface Ag/ITO.

15. Dispositif selon l'une des revendications précédentes,

**caractérisé en ce que** la ou les électrode(s) E multi-composante(s) est (sont) munie(s) d'amenées de courant, notamment sous forme de clinquants ou de tresses en métal.

16. Dispositif selon l'une des revendications précédentes,  
5 **caractérisé en ce qu'il** s'agit d'un système électrochrome, avec au moins un substrat porteur et un empilement de couches fonctionnelles comprenant au moins, successivement, une première couche électroconductrice, une couche électrochimiquement active susceptible d'insérer réversiblement des ions tels que  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $OH^-$  du type matériau  
10 électrochrome à coloration anodique ou respectivement cathodique, une couche d'électrolyte, une seconde couche électrochimiquement active susceptible d'insérer réversiblement des ions tels que  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $OH^-$  du type matériau électrochrome à coloration cathodique ou respectivement cathodique, et une seconde couche électroconductrice, avec au moins une  
15 des deux couches électroconductrices sous forme d'une couche A à base d'oxyde(s) métallique(s) et faisant partie d'une électrode multi-composante E.

17. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 15, **caractérisé en ce qu'il** s'agit d'un système viologène, avec au moins un substrat porteur  
20 et un empilement de couches fonctionnelles comprenant au moins, successivement, une première couche électroconductrice, un film à propriétés viologènes sous forme d'un polymère, d'un gel ou d'une suspension en milieu liquide, une seconde couche électroconductrice, avec au moins une des deux couches électroconductrices de type A à base  
25 d'oxyde(s) métallique(s) et faisant partie d'une électrode multi-composante E.

18. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'empilement de couches fonctionnelles est disposé entre deux substrats, chacun d'eux pouvant être rigide, du type verre ou  
30 polymère rigide comme le polycarbonate ou le PMMA, semi-rigide, ou souple du type PET, et étant de préférence tous transparents, absorbants ou non.

19. Vitrage **caractérisé en ce qu'il** incorpore le dispositif selon l'une des revendications précédentes, ledit dispositif utilisant comme

substrat porteur au moins un des substrats rigides constitutifs du vitrage et/ou au moins un substrat souple associé par feuilletage à un des substrats rigides constitutifs dudit vitrage.

20. Utilisation du dispositif selon l'une des revendications 1 à 18 ou  
5 du vitrage selon la revendication 19 pour faire des vitrages pour bâtiment, notamment des vitrages extérieurs ou de cloison interne ou de porte vitrée ou de toitures, des vitrages équipant les cloisons internes ou les fenêtres ou les toitures de moyens de transport du type train, avion, voiture, bateau, des vitrages d'écran de visualisation du type écran d'ordinateur ou  
10 de télévision, écran tactile, pour faire des lunettes ou des objectifs d'appareils photographiques ou des protections de panneaux solaires.

21. Utilisation du dispositif selon l'une des revendications 1 à 18 pour faire des dispositifs électrochimiques de stockage d'énergie du type batterie, pile à combustible.

5

**DISPOSITIF ELECTROCHIMIQUE, DU TYPE SYSTEME  
ELECTROCOMMANDABLE A PROPRIETES  
OPTIQUES ET/OU ENERGETIQUES VARIABLES**

L'invention concerne des dispositifs électrochimiques, notamment  
10 du type de ceux comprenant au moins un substrat porteur muni d'un  
empilement de couches fonctionnelles dont au moins une couche  
électroconductrice et au moins une couche électrochimiquement active.  
Sont plus particulièrement visés les systèmes électrocommandables à  
propriétés optiques et/ou énergétiques variables, dans des applications à  
15 des vitrages ou à des miroirs.

Il existe en effet une demande de plus en plus accrue pour des  
vitrages dits « intelligents » dont on peut moduler les propriétés.

Ainsi, sur le plan thermique, les vitrages dont on peut moduler la  
transmission/absorption dans au moins une partie du spectre solaire  
20 permettent de contrôler l'apport solaire à l'intérieur des pièces ou  
habitacles/compartiments quand ils sont montés en vitrages extérieurs de  
bâtiment ou fenêtres de moyens de transport du type voiture, trains,  
avion, ..., et d'éviter ainsi un échauffement excessif de ceux-ci en cas de  
fort ensoleillement.

25 Sur le plan optique, ils permettent un contrôle du degré de vision, ce  
qui permet d'éviter l'éblouissement quand ils sont montés en vitrages  
extérieurs en cas de fort ensoleillement. Ils peuvent aussi avoir un effet de  
volet particulièrement intéressant, aussi bien en tant que vitrages  
extérieurs que s'ils sont utilisés en vitrages intérieurs, par exemple pour  
30 équiper des cloisons intérieures entre des pièces (bureaux dans un  
bâtiment), ou pour isoler des compartiments dans des trains ou des  
avions par exemple.

Beaucoup d'autres applications existent: on peut par exemple  
utiliser les vitrages à transmission/réflexion lumineuse variable pour faire

**REVENDEICATIONS**

1. Dispositif électrochimique, notamment système électrocommandable à propriétés optiques et/ou énergétiques variables, comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches fonctionnelles dont au moins une couche A électroconductrice à base d'oxyde(s) métallique(s) et au moins une couche F électrochimiquement active, **caractérisé en ce que** ladite couche A fait partie d'une électrode multi-composante E associant à la couche A au moins un matériau B plus conducteur qu'elle et/ou au moins un réseau C de fils conducteurs ou de bandes conductrices.

2. Dispositif selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le matériau B est sous forme d'au moins une couche associée à la couche A, en contact électrique avec elle.

3. Dispositif selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le matériau B est incorporé dans la couche A, notamment sous forme de fibres, de particules.

4. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la (les) couche(s) A est (sont) à bases d'oxydes métalliques dopés choisis parmi un au moins des oxydes dopés suivants : oxyde d'étain dopé, notamment au fluor ou à l'antimoine, oxyde de zinc dopé, notamment à l'aluminium, à l'étain, au fluor, oxyde d'indium dopé, notamment à l'étain ITO.

5. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le matériau B est essentiellement métallique, notamment à base de métaux ou de leurs alliages comme Ag, Au, Cu, Al.

6. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ladite électrode multi-composante E est essentiellement transparente dans le visible.

7. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ledit réseau C comporte une pluralité de bandes conductrices, notamment essentiellement parallèles entre elles, obtenues par sérigraphie à partir d'une suspension pâteuse de métal de type argent et d'une fritte à bas point de fusion dans un liant de type organique.

8. Dispositif selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** le

réseau C est sérigraphié sur le substrat porteur de type verrier puis recouvert d'au moins une couche électroconductrice A afin de constituer une électrode E ou est déposé sur la couche électroconductrice A recouvrant le substrat porteur.

5            9. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le réseau C comporte une pluralité de fils conducteurs sous forme de fils essentiellement métalliques déposés en surface d'une feuille à base de polymère de type thermoplastique.

10           10. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le réseau C est à base d'un tissu, filet, voile métallique, notamment obtenu à partir de fils métalliques de diamètre compris entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ , et de préférence déposé en surface d'une feuille à base de polymère de type thermoplastique.

15           11. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le réseau C est obtenu par gravure ou perçage d'une couche métallique ou d'une feuille métallique.

20           12. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'électrode multi-composante E comprend au moins une couche A et au moins une couche B en contact électrique, l'une au moins de ces couches étant éventuellement en contact avec au moins une couche D en matériau diélectrique, l'ensemble des couches A, B et D formant de préférence un empilement de couches en interaction interférentielle.

25           13. Dispositif selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** la ou les couche(s) D ont une fonction optique et/ou d'ancrage des autres couches B au substrat porteur et/ou une fonction de barrière à la migration d'espèces provenant du verre du type alcalins, notamment sous forme d'oxyde, oxycarbure ou oxynitrure de métal ou de silicium ou nitrure de silicium.

30           14. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la ou les électrode(s) E multi-composante(s) comprend (comprennent) la séquence ITO/Ag/ITO ou Ag/ITO avec interposition éventuelle de fines couches de métal partiellement oxydé à l'interface Ag/ITO.

15. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la ou les électrode(s) E multi-composante(s) est (sont) munie(s) d'amenées de courant, notamment sous forme de clinquants ou de tresses en métal.

5           16. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** s'agit d'un système électrochrome, avec au moins un substrat porteur et un empilement de couches fonctionnelles comprenant au moins, successivement, une première couche électroconductrice, une couche électrochimiquement active susceptible  
10 d'insérer réversiblement des ions tels que  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $OH^-$  du type matériau électrochrome à coloration anodique ou respectivement cathodique, une couche d'électrolyte, une seconde couche électrochimiquement active susceptible d'insérer réversiblement des ions tels que  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $OH^-$  du type matériau électrochrome à coloration cathodique ou respectivement  
15 anodique, et une seconde couche électroconductrice, avec au moins une des deux couches électroconductrices sous forme d'une couche A à base d'oxyde(s) métallique(s) et faisant partie d'une électrode multi-composante E.

          17. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 15, **caractérisé en**  
20 **ce qu'il** s'agit d'un système viologène, avec au moins un substrat porteur et un empilement de couches fonctionnelles comprenant au moins, successivement, une première couche électroconductrice, un film à propriétés viologènes sous forme d'un polymère, d'un gel ou d'une suspension en milieu liquide, une seconde couche électroconductrice,  
25 avec au moins une des deux couches électroconductrices de type A à base d'oxyde(s) métallique(s) et faisant partie d'une électrode multi-composante E.

          18. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'empilement de couches fonctionnelles est disposé  
30 entre deux substrats, chacun d'eux pouvant être rigide, du type verre ou polymère rigide comme le polycarbonate ou le PMMA, semi-rigide, ou souple du type PET, et étant de préférence tous transparents, absorbants ou non.

          19. Vitrage **caractérisé en ce qu'il** incorpore le dispositif selon



l'une des revendications précédentes, ledit dispositif utilisant comme substrat porteur au moins un des substrats rigides constitutifs du vitrage et/ou au moins un substrat souple associé par feuilletage à un des substrats rigides constitutifs dudit vitrage.

- 5           20. Utilisation du dispositif selon l'une des revendications 1 à 18 ou du vitrage selon la revendication 19 pour faire des vitrages pour bâtiment, notamment des vitrages extérieurs ou de cloison interne ou de porte vitrée ou de toitures, des vitrages équipant les cloisons internes ou les fenêtres ou les toitures de moyens de transport du type train, avion, voiture, 10 bateau, des vitrages d'écran de visualisation du type écran d'ordinateur ou de télévision, écran tactile, pour faire des lunettes ou des objectifs d'appareils photographiques ou des protections de panneaux solaires.

21. Utilisation du dispositif selon l'une des revendications 1 à 18 pour faire des dispositifs électrochimiques de stockage d'énergie du type 15 batterie, pile à combustible.

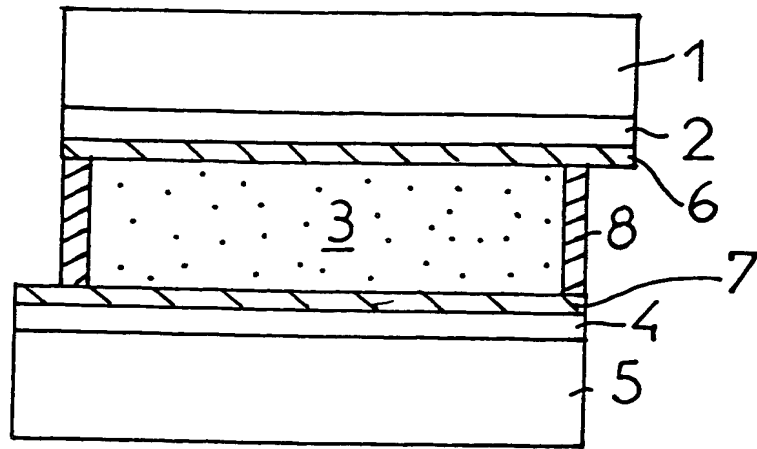


FIG-1a

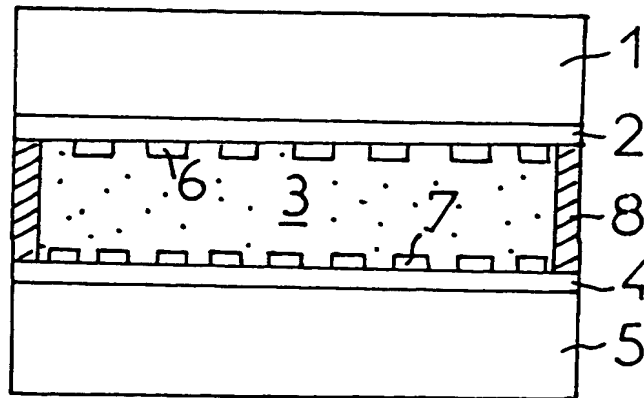
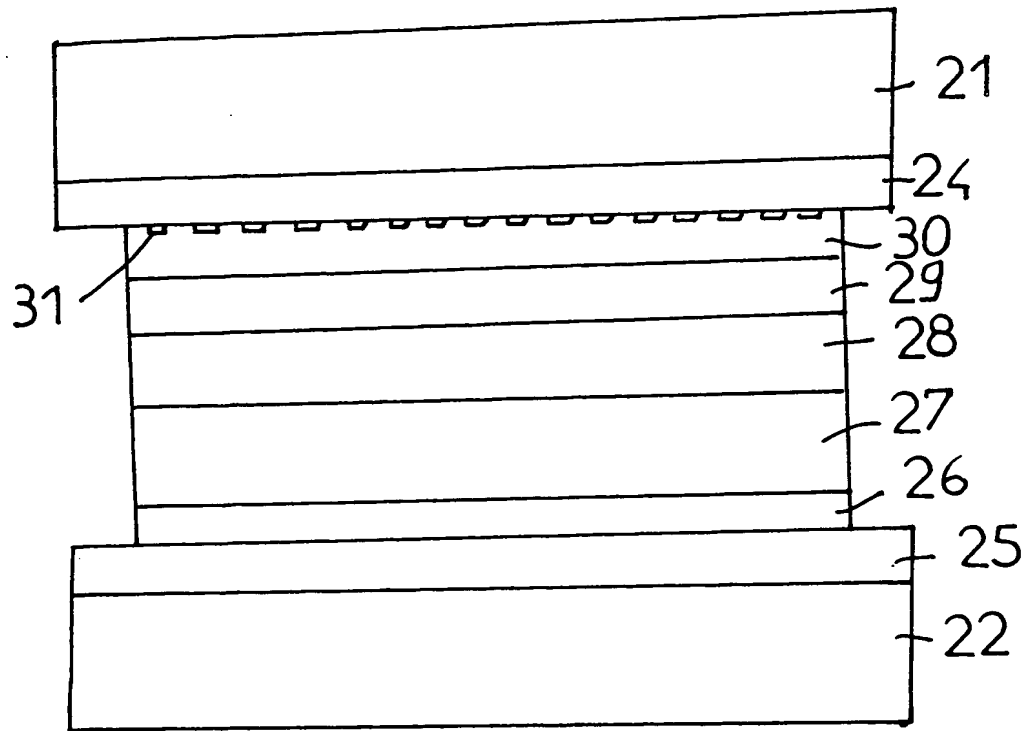
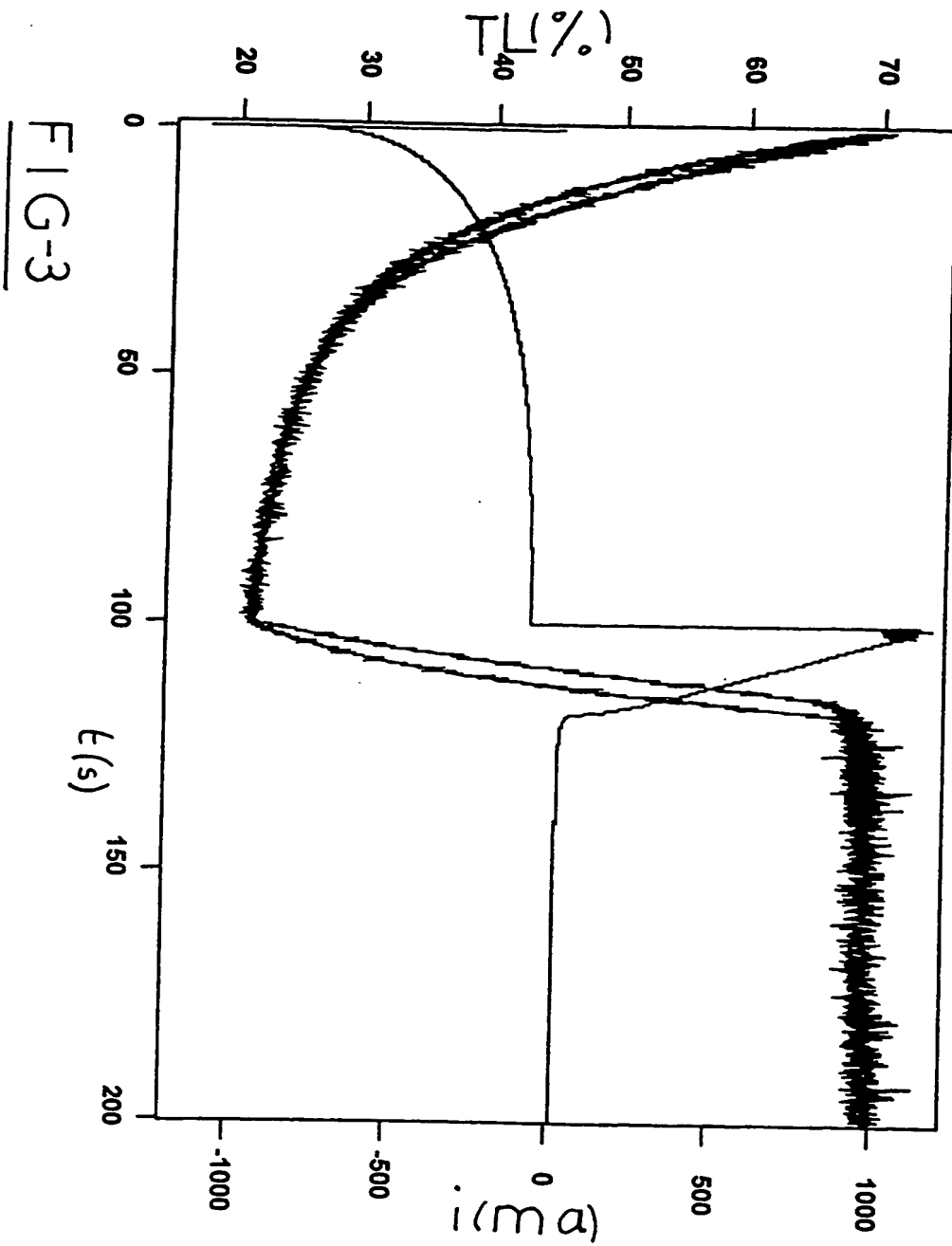
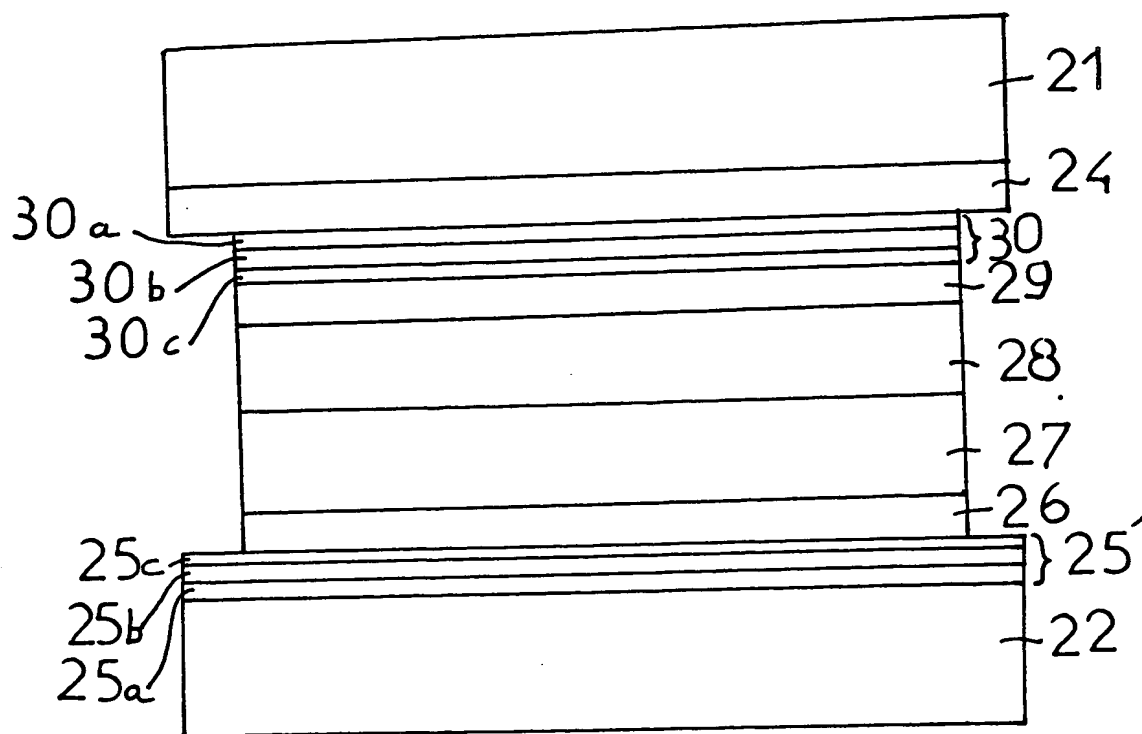


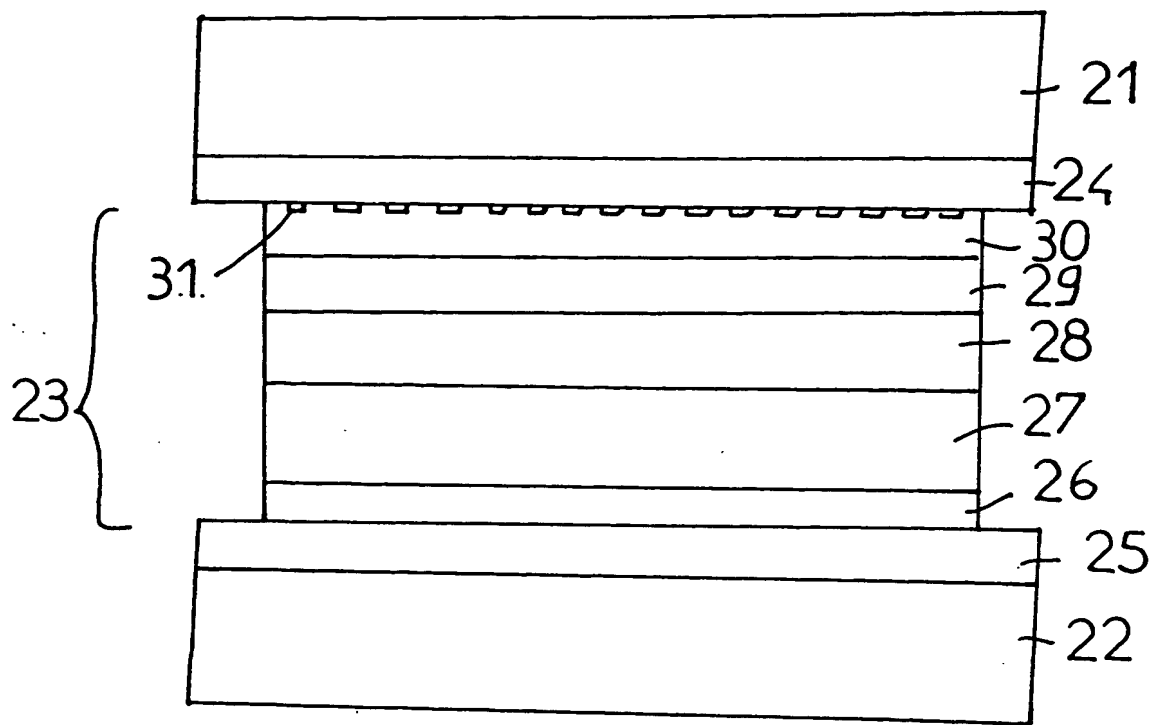
FIG-1b

FIG-1

FIG-2



FIG-4

FIG-2

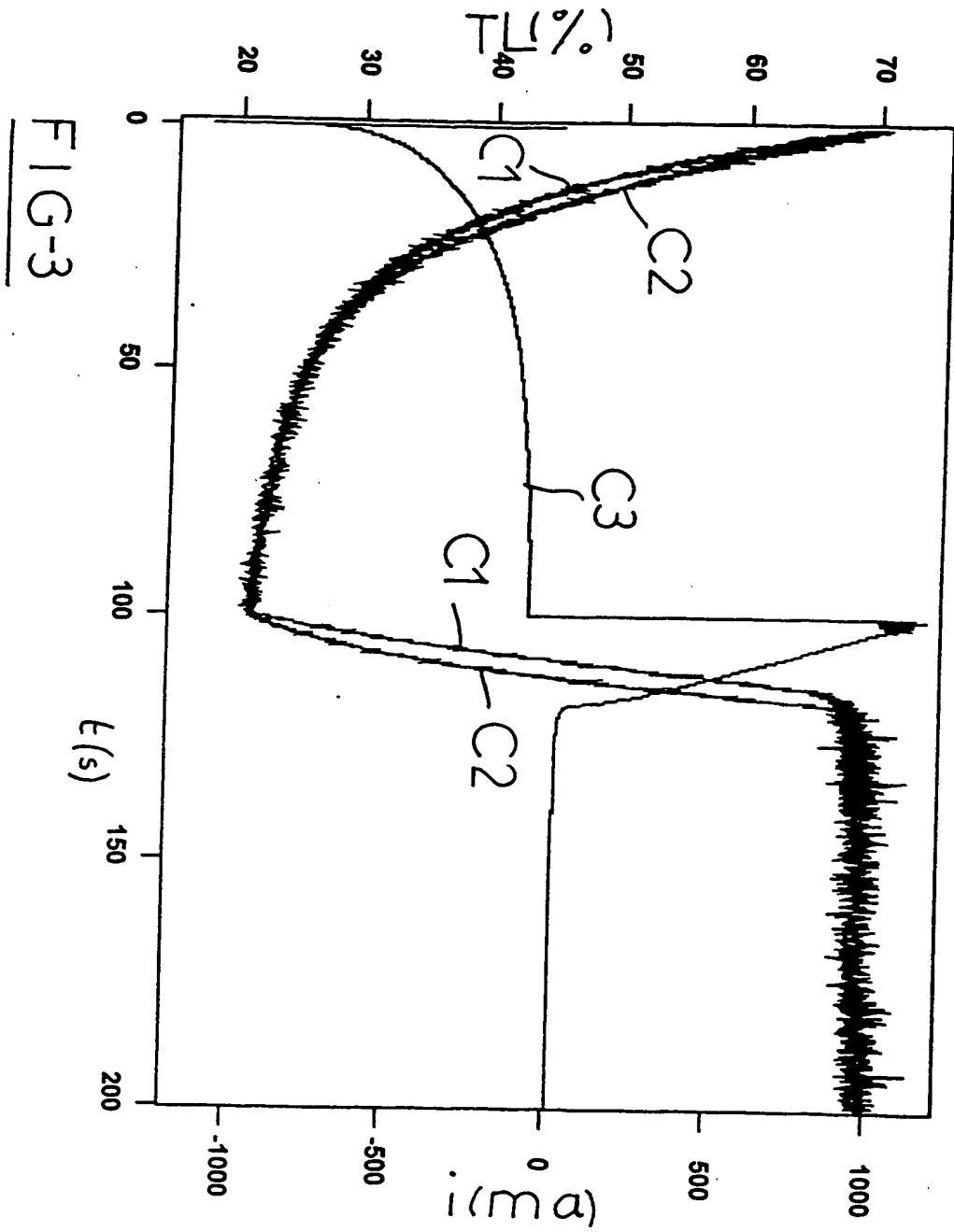
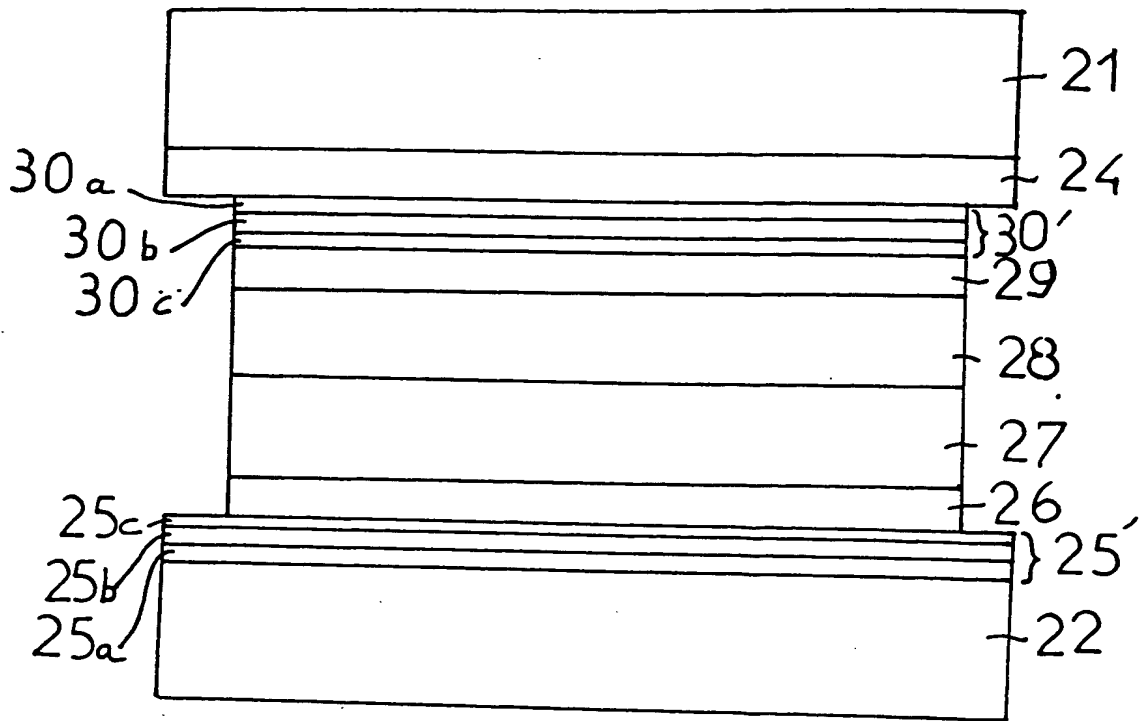


FIG-3

FIG-4